ÜBER EINIGE DERIVATE DES METAAMIDOANTHRACHINONS.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.

VON

MAX HAEBLER
AUS GROSSSCHÖNAU
KÖNIGR. SACHSEN.

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0070

Seinen lieben Eltern

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Des Amidoanthrachinons ist zuerst von v. Perger[1]) und Bourcart[2]) Erwähnung gethan worden, und zwar hielt Letzterer es für ein Oxyamidoanthrachinon, was v. Perger durch analytische Belege und die normale Reaktion von Salpetrig-Säure auf dasselbe wiederlegte.

Ausser dieser Reaktion und der Darstellung eines salzsauren Salzes, sowie eines späteren Versuches von Römer[3]), das Amidoanthrachinon durch Behandlung mit Zinkstaub und Kalilauge in Anthracen überzuführen, war bis jetzt mit dem Amidoanthrachinon nichts vorgenommen worden, woran wohl zum grössten Theil die verhältnissmässig grossen Kosten bei der Darstellung desselben, hervorgerufen durch den grossen Verbrauch von Glasröhren, Schuld getragen haben mögen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Claus habe ich es nun unternommen die Reaktionsfähigkeit des Amidoanthrachinons zu studiren, die Stellung der Amidogruppe in demselben durch weitere Belege festzustellen und speciell zu untersuchen, in wieweit die Amid-Gruppe in ihren basischen Eigenschaften durch die zugleich im Molekül enthaltenen Sauerstoffatome beeinflusst wird.

---

[1]) Ber. 12, 1567.
[2]) Ber. 12, 1418.
[3]) Ber. 15, 225.

Was die Darstellungsweise des Amidoanthrachinons anlangt, so folgte ich anfangs den Vorschriften von v. Perger, der es erhielt durch fünfstündige Einwirkung von je 25 cc. concentrirter Ammoniaklösung auf 2 gr. Metaanthrachinonsulfonsaures Natron, (das „Silbersalz„ des Handels), bei 180° C. und es dann reinigte durch Auflösen in concentrirter Salzsäure und Verdünnen der salzsauren Lösung mit viel Wasser; dabei fällt das Amidoanthrachinon fast vollständig unverändert aus.

Zu einem ganz reinen Produkt gelangte er durch öfteres Umkrystallisiren des Rohproduktes aus Alkohol und Benzol.

Da nun bei dieser Darstellungsweise die Ausbeute nur 14% des angewandten Silbersalzes beträgt gegenüber 72% der theoretischen Berechnung, und der Verbrauch an Glasröhren, von denen fast immer ein Dritttheil platzt, jedenfalls in Folge einer Einwirkung des Ammoniaks auf das Glas, ein sehr grosser ist, so musste ich mein Hauptaugenmerk auf eine rationellere Darstellungsweise richten. Meinen Zweck erreichte ich vollkommen durch Anwendung eiserner Röhren, die, aus gewöhnlichem Gasleitungsrohr geschnitten, mit einem innern Gewinde versehen sind, in welches eine konische Schraube passt, deren Dichtung durch sorgfältige Umwicklung mit Hanf und Verschmieren mit Mennige hergestellt wird.

Jede dieser, etwa 60 cm. langen Röhren wird mit ungefähr 12 g. Silbersalz beschickt und mit concentrirter Ammoniaklösung bis 2 cm. unter den Rand gefüllt und alsdann eine beliebige Zeit lang, aber nicht unter 5 Stunden, auf ungefähr 200° erhitzt, wobei eine Temperaturschwankung keinen grossen Einfluss hat. Die Ausbeute beträgt dabei 27% des angewandten Silbersalzes, also fast ein Dritttheil der theoretischen, die weitere Reinigung desselben erfolgt am besten durch Lösen in concen-

trirter Schwefelsäure und darauffolgender Fällung durch Wasser. Für die meisten Reaktionen genügt es jedoch, das Rohprodukt behufs der Entfernung von Hanf und Eisentheilchen im Extrahirapparat mit Alkohol zu behandeln, um zu einem fast reinen Produkt zu gelangen.

Das Amidoanthrachinon ist ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten desselben nach einiger Zeit in sternförmig vereinigten, feinen Nadeln aus, die getrocknet sich zu einer verfilzten, seidenglänzenden Masse vereinigen. Aus einer heiss gesättigten Lösung in Benzol krystallisirt es ebenfalls beim Erkalten, während seine Löslichkeit in Chloroform und Schwefelkohlenstoff wenig durch Temperaturunterschiede beeinflusst wird. In angesäuertem Wasser ist es in zwar geringem Masse löslich, aber doch so, dass man beim Reinigen des Amidoanthrachinons, wobei es in sehr fein vertheiltem Zustand ausfallen soll, nicht unerhebliche Verluste haben kann.

Salzsaures Metaamidoanthrachinon.

Obschon dasselbe bereits von v. Perger[1]) dargestellt und als ein krystallinisches, weisses Pulver beschrieben worden ist, als welches man es durch Auflösen der Base in kochender, concentrirter Salzsäure und Abkühlen der filtrirten, heissen Lösung erhält, so war es doch von Interesse zu erfahren, ob das Salz sich auch aus einer Lösung von Amidoanthrachinon in heissem Benzol ausscheidet, wenn man trockenes, salzsaures Gas einleitet. Dies ist nun in der That der Fall; das Salz scheidet sich aus der Benzollösung sofort in weissen Flocken ab, die rasch abgesaugt und mit Benzol gewaschen nach dem Trocknen über Chlorcalcium auf Thonplatten eine fast silberglänzende Masse bilden.

An feuchter Luft zieht es begierig Wasser an, indem es seine Salzsäure abgiebt; aus demselben Grunde nehmen auch die weissen Flocken beim Aufbewahren bald eine violette Färbung an.

Versucht man den Schmelzpunkt des Salzes zu bestimmen, so tritt gleichfalls Abgabe von Salzsäure ein und es hinterbleibt Amidoanthrachinon vom bekannten Schmelzpunkt.

Platindoppelsalz des salzsauren Salzes.

Giesst man eine Lösung von Platinchlorid in Salzsäure in eine heisse, concentrirte, salzsaure Lösung des Amidoanthrachinons, so fällt entweder sofort oder, je nach der Concentration der letzteren, allmälig ein orange-

[1]) Ber. 12, 1567.

farbener, dicker Niederschlag zu Boden, oder es scheiden sich beim Erkalten der heissen Lösung gleichfalls orangegefärbte, feine Nadeln aus, die abgesaugt und getrocknet eine hellgefärbte, krystallinische Masse bilden.

Dieselbe wurde behufs einer Analyse bei 120° C getrocknet, ohne dass sie an Wasser etwas verlor und sodann im Claus'schen Röhrchen zur Platin-Bestimmung gebracht.

Dieselbe ergab aber nur 11,2% Pt, während ein normal zusammengesetztes Platindoppelsalz von der Formel:

$$(C_{14}H_7O_2 . NH_2 . HCl)_2 PtCl_4$$

22,9% Pt verlangt. Das Doppelsalz enthielt also jedenfalls noch unveränderte Base beigemengt.

Es wurde alsdann zur Darstellung des Platindoppelsalzes umgekehrt verfahren, nämlich die salzsaure Lösung von Amidoanthrachinon in die salzsaure Lösung von Platinchlorid gegossen, wobei ebenfalls ein Niederschlag von feinen Nadeln entsteht, der in gleicher Weise behandelt nach dem Trocknen eine ganz ähnlich aussehende Masse bildet.

Die Analyse ergab ebenfalls keinen Gehalt an Wasser, aber der Platin-Gehalt betrug in diesem Salz 19,0%.

Um zu dem normal zusammengesetzten Platindoppelsalz zu gelangen, wurden nun beide Produkte mit Aether behandelt, der aus denselben einen rothgelben Körper auszog, wobei der Platingehalt allmählich stieg, so bis 20,5% und schliesslich bei fortgesetzter Behandlung mit Aether auf 21,1%. Weiter gelang es mir nicht denselben heraufzudrücken.

Die Analyse ergab:

I. Platin- und Chlorbestimmung nach Wallach.

Angewandte Subst. = 0,3818 g. Gefunden Pt = 0,0783 g = 20,5%. Gefunden: AgCl = 0,3502 g. = 0,08663 g. Cl = 22,6% Cl.

II. Platin-Bestimmung im Claus'schen Röhrchen.
Angew. Subst. = 0,1739 g. Verlust beim Glühen = 0,1367 g. Pt-Gehalt = 0,0372 g. = 21,1% P.

III. Verbrennung.
Angew. Subst. = 0,2337 g.
Gefunden CO_2 = 0,1979 g. = 0,05398g.C = 23,1% C.
„ H_2O = 0,0294 g. = 0,00327g.H = 1,4% H.

Gefunden: Pt = 21,1%; Cl = 22,6%; C = 23,1%; H = 1,4%:
Berechnet für: $(C_{14}O_2NH_{10}Cl)_2$. $PtCl_4$
Pt = 22,9%; Cl = 24,8%; C = 19,6%; H = 1,6%.

Ein Wassergehalt des Doppelsalzes war selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf 160°C. nicht zu finden. Das Doppelsalz ist an feuchter Luft beständig, zersetzt sich aber allmählich beim Stehn mit Wasser. Es schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern zersetzt sich von 200°C. an langsam unter Schwärzung.

Was also die basischen Eigenschaften des Amidoanthrachinons anlangt, so sind dieselben zwar nur gering, aber doch noch deutlich vorhanden, sobald kein anderer negativer Bestandtheil neben der Amidgruppe vorhanden ist.

Ganz anders verhält es sich aber, wenn solche, z. B. Brom, noch in das Molekül eingetreten sind, wie aus dem weiter Folgenden ersichtlich wird.

Bromirung des Amidoanthrachinons.

Monobromamidoanthrachinon.

Lässt man Brom in Dampfform und in der Kälte auf Amidoanthrachinon einwirken, und zwar am besten mittels eines Stromes Kohlensäure, den man durch ein mit Brom gefülltes Gefäss und darauf über das fein zerriebene Amidoanthrachinon leitet, so färbt sich dasselbe anfangs dunkler roth, während zu gleicher Zeit schwache Dämpfe von Bromwasserstoffsäure auftreten: Der entstandene, anfangs roth gefärbte Körper wird aber nach kurzer Einwirkung des Broms und darauffolgendem Waschen mit Wasser und Trocknen orangegelb, und zeigt deutliche Bromreaktion in der Flamme. Es ist vortheilhaft, die Einwirkung des Broms nicht zu lange Zeit stattfinden zu lassen, wenn auch dabei etwas unverändertes Amidoanthrachinon zurückbleibt. Das erhaltene Produkt löst sich mit gelbrother Farbe in Alkohol und scheidet sich beim Erkalten seiner heissen, concentrirten Lösung in kleinen, runden Warzen ab vom Schmelzpunkt 225—230° C. Dieselben sind noch ein Gemenge von unveränderter Base und Bromamidoanthrachinon, was aus ihrer Analyse folgt. Zur vollständigen Reinigung bedarf es eines oft wiederholten Umkrystallisirens: das reine Monobromamidoanthrachinon zeigt einen Schmelzpunkt von 215° C (uncorr.), ist mit gelbrother Farbe ziemlich löslich in Alkohol; weniger leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Analyse des Monobromamidoanthrachinons.

I. Brombestimmung nach Carius.

Angew. Subst. = 0,3455g.

Gefunden: AgBr = 0,1929g. = 0,08378g. Br = 24,24%.

II. Verbrennung mit vorgelegtem Silberblech und chromsaurem Blei.

Angew. Subst. = 0,2241g.

Gefunden: CO_2 = 0,4551g. = 0,12413g. C = 55,39% C.

„ H_2O = 0,0581g. = 0,00644g. H = 2,88% H.

Zusammenstellung.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}O_2H_8NBr$.
C = 55,39%	C = 55,63%
H = 2,88%	H = 2,64%
Br = 24,25%	Br = 24,54%

Das Monobramamidoanthrachinon löst sich nicht in kochender concentrirter Salzsäure, und ebensowenig fällt salzsaures Gas dasselbe aus einer Lösung in Benzol.

In Folge dessen ist es natürlich unmöglich, ein Platindoppelsalz darzustellen.

Bibromamidoanthrachinon.

Zur Darstellung eines höher bromirten Amidoanthrachinons wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, und zwar wurde diese Base unter folgenden Bedingungen mit Brom behandelt:

1. mit für ein Bi-, Tri- und Tetrabromid berechneten Mengen Brom bei 100°, 150°, 200°, 250° C. mit und ohne Zusatz von Wasser;
2. mit einem grossen Überschuss von Brom mit und ohne Zusatz von Wasser bei 100° und bei 350° C.;
3. wurde das Brom im Überschuss in der Kälte und bei Gegenwart von Wasser auf Amidoanthrachinon gegossen, was eine heftige Reaktion und ein plötzliches Steigen der Temperatur veranlasste.

In allen Fällen war eine bedeutende Entwicklung von Bromwasserstoffsäure zu bemerken; das erhaltene

Produkt war nach dem Abdampfen des überschüssigen Broms und der Bromwasserstoffsäure eine gelbrothe Masse, deren Schmelzpunkt immer zwischen 237°—345° C. lag, und deren Analyse stets einen Gehalt von Brom angab, der zwischen der berechneten Menge für ein Mono- und ein Bi-Bromamidoanthrachinon lag.

Zur Reinigung wurde dasselbe in heissem Alkohol gelöst, woraus es sich beim Erkalten in büschelförmigen Gruppen von feinen, orangegelben Nadeln abschied, die auf dem Filter sich zu einer schönen, seidenglänzenden Masse zusammenlegen. Das Umkrystallisiren muss jedoch sehr oft wiederholt werden, bis der Schmelzpunkt langsam bis 248 ° C. steigt.

Das reine Bibromomidoanthrachinon vom Schmelzpunkt 248° C. löst sich leicht in heissem, absolutem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten desselben heraus. In Äther, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff zeigt es eine geringere Löslichkeit. Beim Erhitzen sublimirt es in rothen Nadeln von oft beträchtlicher Länge.

In heisser, concentrirter Salzsäure ist es unlöslich, wird auch nicht durch salzsaures Gas aus seiner Lösung in Benzol gefällt. Die Darstellung eines Platindoppelsalzes ist in Folge dessen unmöglich.

Die Analyse ergab:

I. Brombestimmung nach Carius.

Angew. Subst. = 0,4236g.
Gefunden: AgBr = 0,4159g. = 0,17706g.Br = 41,80%.

II. Verbrennung.

Angew. Subst. = 0,3274g.
Gefunden: CO_2 = 0,5281g. = 0,14402g.C = 43,99%
„ H_2O = 0,0353g. = 0,00393g.H = 1,20%.

Zusammenstellung.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}O_2H_7NBr_2$:
C = 43,99%	C = 44,09%
H = 1,20%	H = 1,08%
Br = 41,80%	Br = 41,99%.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoanthrachinon in bromwasserstoffsaurer Lösung.

Nachdem in den vorhergehenden Abschnitten die Unterschiede in dem basischen Charakter des Amidoanthrachinons klargelegt worden sind, je nachdem es als reine Verbindung oder mit einem Substituent in Anwendung kam, war es auch von Interesse, die Stellung der Amidgruppe noch durch einige Reaktionen zu beweisen.

In dieser Richtung lag bisher nur die von v. Perger[1]) vorgenommene Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung der Base vor, wobei fast glatt Metaoxyanthrachinon erhalten wurde.

Ich untersuchte deshalb die Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Base in bromwasserstoffsaurer Lösung.

Bei einer solchen Reaktion musste das Amid glatt in ein Bromanthrachinon, welches das Bromatom in der Metastellung hat, übergehen. Ein solches ist schon lange dargestellt, hat den Schmelzpunkt 187° C. und geht durch Schmelzen mit Kalihydrat in Oxyanthrachinon und in Alizarin über.

[1]) Ber. 12. 1567.

Die Reaktion wurde in zweierlei Weise ausgeführt:

1. indem die salpetrige Säure in Gestalt von Kaliumnitrit in Anwendung kam, und
2. indem dieselbe als Gas in die bromwasserstoffsaure Lösung der Base eingeleitet wurde.

Zum ersten Versuch wurde die Base in möglichst feinvertheiltem Zustand mit Bromwasserstoffsäure von 1,42 sp. G. gekocht, wobei es nicht nöthig ist, dass sich alles gebildete, weisse, bromwasserstoffsaure Salz in der überschüssigen Säure löst.

Darauf wurde nach und nach eine berechnete Menge Kaliumnitrit zugegeben, was sofort eine Ausscheidung eines gelben Körpers veranlasste. Nach beendigter Einwirkung wurde durch Asbest filtrirt und der entstandene Körper nach dem Auswaschen mit Wasser mit Natronlauge ausgekocht, um die geringen Spuren von gebildetem Oxyanthrachinon zu entfernen. Nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen wurde das gelbe Produkt in heissem Benzol gelöst. Aus demselben scheiden sich undeutliche Krystalle beim Erkalten ab, deren erste Theile aus einem bromhaltigen Produkt bestehen, das noch ziemlich viel unverändertes Amidoanthrachinon enthält. Die folgenden Ausscheidungen ergaben gelbe Krystallmassen vom Schmelzpunkt 200° bis 220° C. und zeigten bei der Analyse einen Bromgehalt, der noch geringer war, als der eines Bromanthrachinons. Nach wiederholtem Umkrystallisiren und darauffolgendem vorsichtigen Sublimiren zeigte der Körper jedoch den Schmelzpunkt von 187° C. (corr.).

Derselbe sublimirt in feinen, schwefelgelben Nadeln und ist leicht löslich in heissem Benzol, schwer löslich in Alkohol.

Die Analyse ergab:

I. Brombestimmung nach Carius.

Angew. Subst. = 0,3921g.

Gefunden: $AgBr = 0{,}2545g. = 0{,}1083g. Br = 27{,}62\%$.

II. Verbrennung.

Angew. Subst. $= 0{,}2003g.$

Gefunden: $CO_2 = 0{,}4275g. = 0{,}1166g. C = 58{,}24\%$.

„ $H_2O = 0{,}0487g. = 0{,}0054g. H = 2{,}70\%$.

Berechnet für $C_{14}O_2H_7Br$.

$C = 58{,}51\%$, $H = 2{,}44\%$, $Br = 27{,}84\%$

Gefunden:

$C = 58{,}24\%$, $H = 2{,}70\%$, $Br = 27{,}62\%$.

II. Versuch.

Wendet man die salpetrige Säure als Gas an, entwickelt aus arseniger Säure und rauchender Salpetersäure, so entsteht gleichfalls ein gelbes Produkt, welches aber bedeutend mehr Oxyanthrachinon und daneben jedenfalls höher bromirtes, vielleicht auch gleichzeitig nitrirtes Anthrachinon enthält. Einen einheitlichen Körper von konstantem Schmelzpunkt daraus durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Alkohol zu erhalten, gelang mir nicht, ebensowenig wie die ausgeführten Analysen einen einfachen Körper erkennen liesen, indem stets ein schwankender Bromgehalt gefunden wurde, der für ein Gemenge von Bi- oder Tri-Bromanthrachinon stimmte.

Versuch der Ueberführung des Amidoanthrachinons in das entsprechende Oxyanthrachinon mittels Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr bei höherer Temperatur.

Viele Amidokörper zeigen die Fähigkeit, ihre Amidgruppe gegen eine Hydroxylgruppe auszutauschen, wenn man sie mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperatur erhitzt, indem dabei ein Molekül Wasser in Reaktion tritt und die vorhandene Salzsäure nur dazu dient, den Austritt der Amidgruppe behufs Bildung von Salmiak zu veranlassen. Eine solche Reaktion war wohl auch vom Amidoanthrachinon zu erwarten. Wendet man bei dem Versuche eine Temperatur von 200° C. an, so ist nach 8stündiger Einwirkung der Röhreninhalt zu einer fast schwarzen Masse geworden. Beim Öffnen der Röhre ist kein Druck zu bemerken und aus der Flüssigkeit ist nach dem Abdampfen auf dem Wasserbad nur eine sehr geringe Menge einer weissen Masse zu erhalten, die mit Kalilauge übergossen deutlichen Ammoniakgeruch entwickelt.

Es hat sich also Salmiak gebildet, aber nur in sehr geringer Menge: Aus der dunklen, rückständigen Masse lassen sich durch Natronlauge deutliche Mengen Oxyanthrachinon ausziehen, allerdings nur an der Färbung der Lauge zu erkennen. Auf Zusatz von Säuren fällt aus der Lauge ein schwacher Niederschlag, der abfiltrirt und auf dem Filter getrocknet, demselben fest anhaftet. Der grösste Theil des Röhreninhaltes erwies sich beim Sublimiren als unreines Amidoanthrachinon.

Wendet man eine Temperatur von 250° C. an, so sind reichliche Mengen Salmiak, aber nur sehr geringe Mengen Oxyanthrachinon nachweisbar, der schwarze, glänzende, an manchen Stellen blau gefärbte Rückstand enthält aber keine freie Base mehr, ist nicht sublimirbar, schmilzt nicht, sondern verkohlt beim Erhitzen.

Er ist völlig unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Nitrobenzol. Es hat sich also dabei, da in der Röhre beim Öffnen nicht die Spur von Druck vorhanden war, jedenfalls ein Condensationsprodukt gebildet, das in seinen Eigenschaften der Kohle nahekommt.

Destillation von Amidoanthrachinon mit Zinkstaub.

Durch den reducirenden Einfluss des Zinkstaubes war zu erwarten, dass aus dem Amidoanthrachinon ein entsprechendes Amidoanthracen erhalten werden könnte.

Ein solches ist von Römer[1]) durch Kochen von Amidoanthrachinon mit Kalilauge und Zinkstaub erhalten und als ein gelber Körper beschrieben worden, vom Schmelzpunkt 237° und schwach basischen Eigenschaften.

Wurde nun das Amidoanthrachinon, innig mit Zinkstaub gemengt, vorsichtig in einem Verbrennungsrohr auf höhere Temperatur erhitzt, so sublimirte bei einer Temperatur, bei welcher das Amid schmilzt, in den kälteren Teil der Röhre eine gelbe Masse, die rasch zunahm und sehr bald die Röhre mit einem Haufwerk von kleinen, schwach gelb gefärbten Blättchen anfüllte, die zum Teil blaue Fluorescenz zeigten.

[1]) Ber. 15. 224.

In der Annahme, dass Amidoanthracen neben Anthracen entstanden sei, wurde die gelbe Masse mit concentrirter Salzsäure wiederholt ausgekocht. Dieselbe nahm jedoch nur eine sehr geringe Menge davon auf, die sich dann beim Verdünnen der Säure als schmutzig braungefärbte Masse abschied, die in gelben Blättchen von sehr geringen Dimensionen sublimirte und alsdann einen Schmelzpunkt von über 200° C. zeigte. Jedenfalls war also eine geringe Menge von Amidoanthracen entstanden, ohne dass es jedoch gelang, dieselbe in einigermassen grösserer, für weitere Untersuchungen geeigneter Ausbeute zu erhalten.

Der wiederholt mit concentrirter Salzsäure ausgekochte Rückstand zeigte nach dem Trocknen eine hellere Farbe. Durch Sublimiren war er in kleinen Blättchen zu erhalten, die zwar nicht völlig weiss waren, aber doch an der blauen Fluorescenz das Anthracen erkennen liessen.

Die Amidgruppe des Amidoanthrachinons haftet also so wenig fest im Molekül, dass sie bei der energischen Reduction gleichzeitig mit den Chinonsauerstoffatomen austritt.

Versuch das Amidoanthrachinon in ein Carbylamin überzuführen.

Als primäres Amin müsste das Amidoanthrachinon die normale Carbylaminreaction bei Gegenwart von Chloroform und Kalilauge zeigen.

Bei Anwendung kleiner Mengen der Reagentien erfolgt wohl eine stürmische Reaction, aber dieselbe zieht das Amin nicht in Mitleidenschaft, sondern erstreckt sich nur auf das Chloroform, welches unter dem Einfluss der Kalilauge in ameisensaures Kali übergeht. Dasselbe tritt ein bei längerem Stehn des Reaktionsgemisches in gelinder Wärme.

Führt man dagegen die Reaktion mit grösseren Mengen aus und zwar derart, dass man das feingepulverte Amin mit concentrirter, alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler kocht und allmählig Chloroform zufliessen lässt, so ist nach mehrtägiger Einwirkung die rothe Farbe der Lösung verschwunden und der Kolbeninhalt hat eine dunkelbraune Färbung angenommen, während sich bedeutende Mengen eines Salzes abgeschieden haben. Zugleich ist aber ein deutlicher Carbylamingeruch wahrnehmbar.

Das überschüssige Chloroform und der Alkohol werden abgedampft und der Rückstand bis zur vollständigen Lösung des ameisensauren Kali mit Wasser behandelt. Es bleibt alsdann eine braune Masse zurück, während sich dunkle Schmieren gelöst haben.

Der Rückstand löst sich ziemlich leicht in Alkohol mit brauner Farbe und ertheilt demselben eine schwach grüne Fluorescenz und einen deutlichen Carbylamingeruch. Beim Verdunsten scheidet sich aus der Lösung eine hellgefärbte, unkrystallinische Masse ab, die auch

bei wiederholten Versuchen, dieselbe krystallinisch zu erhalten, immer nur als brauner Niederschlag ausfällt. Der Schmelzpunkt liegt bei 275—280° C. Beim Sublimiren erhält man kleine rothe Nadeln, die sich nach Wiederholung der Operation als Amidoanthrachinon zu erkennen geben. Die trockene Substanz zeigt keinen Carbylamingeruch.

Dieselbe ist wohl als ein Gemenge von viel Amidoanthrachinon mit wenig Carbylamin anzusprechen. Das Amidoanthrachinon zeigt also nur eine geringe Neigung zur Bildung eines Carbylamins.

Die Analyse der braunen Substanz ergab:

Angewandte Subst. = 0,2015g.

Gefunden: = 0,5606g.CO_2 = 0,1529g.C = 75,9%,

„ = 0,0725g.H_2O = 0,0088g.H = 4,00%.

Amidoanthrachinon erfordert: C = 75,3%, H = 4,04%.

Carbylamin erfordert: C = 77,2%, H = 3,00%.

Gefunden: C = 75,9%, H = 4,00%.

Additionsproducte des Amidoanthrachinons:

Addition von Jodmethyl.

Jodmethyl addirt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, und selbst bei 100° C. entsteht auch bei längerer Einwirkung desselben nur eine geringe Menge eines Jodhaltigen Produktes.

Erhitzt man aber Jodmethyl und Amidoanthrachinon in geschlossenen Rühren etwa 10 Stunden auf 130° bis 150° C., so erhält man ein roth bis rothbraun gefärbtes Produkt, welches jedoch immer noch beträchtliche Mengen unveränderten Amidoanthrachinons enthält, und vortheilhafter Weise pulvert man dasselbe fein und wiederholt das Erhitzen mit Jodmethyl. Stets hat man aber einen beträchtlichen Überschuss von Jodmethyl in Anwendung zu bringen, denn versucht man mit molekularen Mengen zu arbeiten, so verdunstet das Jodmethyl, wenn es das specifisch leichte Amin benetzt, vollständig. Anderntheils hat man auch darauf zu achten, dass das Einschmelzen der Substanzen keine allzulange Zeit in Anspruch nimmt, weil sich sonst ein Theil des sich verflüchtenden Jodmethyls an den glühenden Glaswänden zersetzt unter Ausscheidung von Jod, welches Veranlassung zur Bildung von sehr unangenehmen, schwarzen schmierigen Nebenprodukten giebt. Ganz zu vermeiden ist eine solche Ausscheidung und Verschmierung nicht; die letztere tritt auch wohl beim Erhitzen auf zu hohe Temperatur, z. B. 180° C. gern ein, in welchem Falle oft der ganze Inhalt der Röhren zu einer schwarzen, bei 100° C. erweichenden Masse geworden ist, die sich mit gelbrother Farbe in Alkohol löst, aber daraus weder durch langsames Erkalten oder Verdunstenlassen, noch durch Fällen mit Wasser in einer andern hand-

licheren Form zu erhalten ist. Nur durch längeres Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 130°—150° C. kann dem Verschmieren vorgebeugt werden.

Es liegt dabei der Gedanke nahe, dass man es hierbei mit Polyjodiden zu thun haben könne, wofür wohl einer Seits der Umstand spricht, dass sich beim Abdestilliren der alkoholischen Lösung mit dem Alkohol stets etwas Jod verflüchtigt, aber anderer Seits ist es nicht möglich, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von Jodwasserstoffsäure das Additionsprodukt rein zu erhalten; es ist dabei keine Abscheidung von Schwefel zu bemerken.

Zur Reinigung des in der beschriebenen Weise bei 130° C. erhaltenen Produktes verfährt man am besten in der Weise, dass man durch Behandlung mit wenig Alkohol den grössten Theil der Schmiere löst, und sodann den Rückstand in fein gepulvertem Zustande im Extrahirapparat mit Benzol behandelt; es geht dabei der Rest der Schmiere und unverändertes Amidoanthrachinon in Lösung, während das Additionsprodukt zurückbleibt. Dasselbe wird sodann in heissem Alkohol gelöst und die noch heisse Lösung mit heissem Wasser in solcher Menge behandelt, dass eben eine schwache, bleibende Trübung entstanden ist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Additionsprodukt in ganz feinen rothen Nadeln ab, die destillirt und getrocknet keine krystallinische Struktur der Masse erkennen lassen. Die Operation des Lösens und Fällens mit Wasser wird mehrere Male wiederholt. Das Additionsprodukt stellt in reinem Zustand eine schön roth gefärbte Masse vom Schmelzpunkt 167° C. (uncorr.) dar und ist wenig in heissem Wasser löslich, leichter löslich in solchem, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, und leicht mit rother Farbe löslich in Alkohol.

Die Analyse ergab:

I. Jodbestimmung nach Carius.

Angewandte Substanz = 0,4210g.
Gefunden: 0,2678g. AgJ = 0,1448g. J = 34,41%.

II. Verbrennung mit vorgelegtem Silberblech und etwas chromsaurem Blei.

Angewandte Substanz = 0,2257g.
Gefunden: CO_2 = 0,4112 g. = 0,1121g. C = 49,69% C.
„ H_2O = 0,0751g. = 0,0083g. H = 3,70% H.

Berechnet für $C_{14}O_2NH_9 + JCH_3$:
C = 49,31%. H = 3,29%. J = 34,79%.

Gefunden:
C = 49,69%. H = 3,70%. J = 34,41%.

Zu bemerken ist noch, dass es nicht gelingt, gute analytische Resultate zu erhalten, wenn man versucht das Jod durch Fällen der angesäuerten, alkoholischen Lösung mit Silbernitrat zu bestimmen, da dem Niederschlag von Jodsilber hartnäckig rother Farbstoff anhaften bleibt.

Addition von Jodäthyl zu Amidoanthrachinon.

Das Verfahren, um dieses Additionsprodukt zu erhalten, ist dasselbe, wie bei der Anwendung von Jodmethyl, nur muss in diesem Falle eine Temperatur von 150° C. angewendet werden, ebenso das Einschliessen der immer wieder fein gepulverten Masse und das Erhitzen mehrere Male wiederholt werden. Hierbei ist die Neigung zur Bildung von Schmiere eine weit geringere, so dass das Reaktionsprodukt, welches eine rothbraune Masse bildet, gleich mit Benzol extrahirt werden kann. Aus einer heissen alkoholischen Lösung fällt die Verbindung beim Verdünnen mit Wasser in feinen Nadeln aus, doch gelingt es auch, dieselbe in derben Krystallen zu erhalten, wenn man sie mit möglichst wenig Alkohol in einem Rohr eingeschlossen auf 150° C. erhitzt; aus einer solch concentrirten heissen Lösung scheidet es sich in übereinandergeschichteten Blättchen ab von metallglänzender grüner Oberfläche und schön rothem Strich. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 156° C. (uncorr.).

Das Additionsprodukt ist schwer löslich in Wasser, leicht mit rother Farbe löslich in Alkohol.

Die Analyse ergab: nach Carius

Angewandte Subst. = 0,5732g.

Gefunden: AgJ=0,3525g.=0,1906g.J=33,26%.

Berechnet für $C_{14}O_2NH_9 + JC_2H_5$ = 33,51% J.

Addition von Bromäthyl zu Amidoanthrachinon.

Hierbei ist es nöthig, das Amidoanthrachinon ebenfalls mit einem Überschuss von Bromäthyl, aber auf 160° -180° C. zu erhitzen und die Operation mit dem braunen zuerst erhaltenen Produkt ebenfalls mehrere Male und längere Zeit vorzunehmen. Dabei addirt sich aber auch das Bromäthyl vollständig, so dass die Operation des Extrahirens mit Benzol wegfallen kann, zumal sich hierbei keine Schmieren bilden. Die braune Masse wird in Alkohol gelöst; sie ertheilt demselben eine rothe Farbe und ausgezeichnete grüne Fluorescenz, die selbst in sehr verdünnten Lösungen noch deutlich wahrzunehmen ist. Versucht man jedoch hier das Verfahren der Fällung mit heissem Wasser, so fällt das Additionsprodukt dabei in so fein vertheiltem Zustand aus, und zwar mit brauner Farbe, dass es nicht filtrirt werden kann. In Krystallen erhält man es aber, wenn die concentrirte alkoholische Lösung langsam bei gelinder Wärme verdunstet wird: es scheiden sich dann dunkle Blättchen aus, die einen den Canthariden ähnlichen grünen Metallglanz zeigen und einen Schmelzpunkt von 180° C. besitzen.

Die Krystalle haben rothen Strich und sind mit rother Farbe in Alkohol löslich, fast unlöslich in heissem Wasser, während gefälltes Additionsprodukt eine geringe Löslichkeit darin zeigt. Zur vollständigen Reinigung kann das Umkrystallisiren wiederholt werden.

Die Analyse ergab:

I. Nach Carius:

Angewandte Substanz = 0,3965g.
Gefunden: AgBr=0,2223g. =0,0946g. Br=23,87%.

II. Verbrennung.

Angewandte Substanz = 0,1985g.
Gefunden CO_2 = 0,4191g. = 0,1143g.C = 57,59%.
„ H_2O = 0,0778g. = 0,0086g.H = 4,36%.

Berechnet für $C_{14}O_2NH_9 + BrC_2H_5$:
C = 57,83%, H = 4,21%, Br = 24,09%.

Addition von Benzylchlorid.

Eine Einwirkung von Benzylchlorid auf Amidoanthrachinon und eine Veränderung des Letzteren ist erst zu bemerken, wenn beide im Rohr eingeschlossen mehrere Tage auf 180° C. erhitzt werden; sobald der Inhalt der Röhre zusammengebacken ist, muss derselbe wieder fein gepulvert und auf's Neue das Erhitzen vorgenommen werden. Auf diese Weise erhält man ein gelbrothes Produkt, welches gut getrocknet eine schwache Chlorreaktion zeigt. Dasselbe löst sich mit gelbrother Farbe in Alkohol auf, krystallisirt aber nicht aus demselben aus. Krystalle erhält man, wenn die Masse mit möglichst wenig Alkohol im geschlossenen Rohr auf 150° C. erhitzt worden ist, und zwar zeigen dieselben im durchfallenden Lichte eine rothe, im auffallenden eine grünliche Farbe. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 205° C. (uncorr.).

Es sind dieselben jedoch keine reine Verbindung, sondern enthalten nur wenig Additionsprodukt, während sie zum grössten Theil aus unverändertem Amidoanthrachinon bestehn.

Die Analyse ergab nur einen Gehalt an Chlor von 2,5%, während die Formel $C_{14}O_2NH_9.C_7H_7Cl$ einen solchen von 10,1% verlangt.

Da die Neigung des Amidoanthrachinons, Benzylchlorid zu addiren, sich als eine so geringe erwies und dieselbe auch nicht durch Erhitzen auf höhere Temperatur gesteigert werden konnte, vielmehr unter Zersetzung des Benzylchlorides und Entwicklung von Salzsäuregas Verschmierung eintrat, so wurde davon Abstand genommen, ein reines Additionsprodukt zu erhalten, was schliesslich bei wochenlangem, wiederholtem Erhitzen nach jedesmaligem Pulvern des erhaltenen Produktes wohl zu erreichen sein dürfte.

Versuch zur Herstellung eines Polyjodides des Additionsproduktes von Jodmethyl.

Wie gelegentlich der Beschreibung der Darstellungsweise des Additionsproduktes von Jodmethyl mit Amidoanthrachinon erwähnt wurde, bilden sich bei höherer Temperatur und bei Gegenwart von viel Jod, entstanden aus dem Jodmethyl, leicht dunkle, leichtschmelzende Massen, welche möglicherweise ihre Entstehung einer weiteren Addition von Jod zu dem entstandenen Additionsprodukt verdankt haben konnten.

Um zu untersuchen, ob wirklich aus dem Additionsprodukt ein Polyjodid zu erhalten ist, wurden zwei Versuche angestellt:

1. Das Additionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, welche eine zur Entstehung der Verbindung $C_{14}O_2NH_9 . CH_3J . J_2$ berechnete Menge Jod enthielt.

2. Das Additionsprodukt wurde in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Jod in Jodkalium, und zwar mit einem beträchtlichen Überschuss von Jod, versetzt.

In beiden Fällen schieden sich beim langsamen Verdunsten der Lösungen keine Krystalle, sondern braune Niederschläge ab, die mit verdünntem Alkohol und dann mit Wasser gewaschen, im trockenen Zustande eine braune Farbe besassen.

Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz = 0,4261g.

Gefunden: AgJ = 0,2877g. = 0,1555g.J = 36,50%.

Berechnet für $C_{14}O_2NH_9 . CH_3 . J . J_2$ = 61,5% J.

„ „ $C_{14}O_2NH_9 . CH_3J$ = 34,79% J.

Es waren also nur 1—2% Jod mehr darin vorhanden, als im reinen Additionsprodukt.

Methylamidoanthrachinon.

Ein solches alkylirtes Amidoanthrachinon ist in ganz normaler und leichter Weise durch Einwirkung alkoholischer Kalilauge auf die alkoholische Lösung des Additionsproduktes von Jodmethyl zu erhalten, indem dieses Jodwasserstoffsäure dabei abspaltet.

Das Kali kam in geringem Überschuss über die berechnete Menge als concentrirte Lauge in Anwendung und nach Zusatz derselben wurde das Reaktionsgemenge noch kurze Zeit am Rückflusskühler im Kochen erhalten.

Darauf wurde die Lösung mit heissem Wasser vermischt, bis eben eine bleibende Trübung entstanden war; nach dem Erkalten der Lösung war das secundäre Amin in Form eines rothen Niederschlages abgeschieden, der getrocknet eine hellere Färbung angenommen hatte. Der Körper zeigt einen Schmelzpunkt von 132° C., sublimirt in sehr feinen, hellrothen Nadeln, die einen gelblichen Glanz zeigen, und ist löslich in Alkohol mit rother Farbe, mit hellrother in Benzol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz = 0,1925g.

Gefunden: CO_2 = 0,5335g. = 0,1455g. C = 75,62%.
„ H_2O = 0,0843g. = 0,0093g. H = 4,87%.

Berechnet für: $C_{14}O_2NH_8$. CH_3.
C = 75,95%. H = 4,64%.

Aethylamidoanthrachinon.

Dasselbe erhält man in genau der gleichen Weise aus dem Bromäthyladditionsprodukt durch Behandeln mit Kali in alkoholischer Lösung, wie das oben beschriebene Methylamidoanthrachinon aus dem Jodmethyladditionsprodukt entsteht.

Zum Unterschied von jenem fällt dasselbe beim Vermischen mit heissem Wasser in ganz feinen, rothen Krystallen aus, die einen schwachen Glanz zeigen. Es löst sich in Alkohol mit rother Farbe, mit gelbrother in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Es zeigt den Schmelzpunkt von 192° C. (uncorr.) und sublimirt in sehr schönen gelbrothen Nadeln, die einen bedeutenden Glanz besitzen.

Die Analyse ergab:

Angewandte Stubstanz = 0,2015g.

Gefunden CO_2 = 0,5638g. = 0,1537g.C = 76,31%.

„ H_2O = 0,0958g. = 0,0106g.H = 5,29%.

Berechnet für $C_{14}O_2NH_8 . C_2H_5$

C = 76,49%. H = 5,17%.

Nitrosoäthylamidoanthrachinon.

Als ein secundäres Amin ist das Äthylamidoanthrachinon befähigt, die normale Nitrosaminbildung zu veranlassen, wenn dasselbe mit salpetriger Säure behandelt wird.

Zu dem Ende wird eine kaltgesättigte Lösung von Äthylamidoanthrachinon in Alkohol hergestellt und in dieselbe salpetrigsaures Gas, entwickelt aus rauchender Salpetersäure und arseniger Säure, eingeleitet, bis die anfangs rothe Farbe der Lösung in eine gelbe übergegangen ist, was immerhin eine geraume Zeit in Anspruch nimmt. Die gelbe Lösung des gebildeten Nitrosamins wird langsam am besten in demselben Kolben in der Sonne zum Verdunsten gebracht, wobei sich nach 2 bis 3 Tagen gelbe Krystallflitter auszuscheiden beginnen, deren Menge bei weiterem Verdunsten zunimmt. Versucht man vorher den Überschuss von Alkohol und gebildetem salpetrigsaurem Äthylester durch Destilliren zu entfernen, so erhält man nachher weniger schöne, mehr krustenartige Krystalle, die eine dunklere Färbung wie die oben beschriebenen Krystallflitter zeigen.

Auf eine zweite Art erhält man das Nitrosamin durch Zusatz von Amylnitrit zu einer ätherischen Lösung des Äthylamidoanthrachinons, welches Gemisch mehrere

Tage stehen gelassen wird, bis dasselbe ebenfalls eine gelbe Farbe angenommen hat. Das gebildete Nitrosamin scheidet sich nachher beim langsamen Verdunsten des überschüssigen Äthers im Eisschrank in gelben Krystallflittern ab.

Dieselben schmelzen bei 186° C. (uncorr.).

Sie zeigen die Nitrosaminreaction in ausgezeichneter Weise, wenn eine Spur derselben auf einem Uhrglas mit concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann mit Phenol versetzt wird. Die schmutziggrüne Lösung in Schwefelsäure geht zuerst in ein schönes Rosa über, aus dessen Mitte nach einiger Zeit eine grüne Färbung sich Platz schafft.

Die Analyse ergab:

Angewandte Substanz = 0,2312g.

Gefunden CO_2 = 0,5778g. = 0,1576g. C = 68,19%.
„ H_2O = 0,0942g. = 0,0104g. H = 4,53%.

Berechnet für $C_{14}O_2NH_7$. C_2H_5. NO
C = 68,57%. H = 4,28%.

Das Nitrosamin ist mit gelber Farbe löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform.

Sulfonirung des Amidoanthrachinons.

I. Beim Versuch, das Amidoanthrachinon mit gewöhnlicher concentrirter Schwefelsäure zu sulfoniren, zeigt dasselbe ganz den Charakter seiner Grundsubstanz, des Anthrachinons, indem es nicht gelingt, selbst bei Temperaturen über 250 °C. eine Einwirkung der Schwefelsäure zu erzielen: Es löst sich wohl in derselben auf, fällt aber beim Eingiessen der Lösung in viel Wasser als unverändertes Amidoanthrachinon aus.

II. Eine Sulfonirung der Base gelingt erst bei Anwendung der kystallisirten Pyroschwefelsäure, und auch damit nicht ohne Anwendung einer gesteigerten Temperatur. Durch Veränderungen der Umstände, namentlich der Temperatur, ist es mir gelungen, **drei** Sulfonsäuren des Amidoanthrachinons zu erhalten, von denen zwei den Analysen nach als Disulfonsäuren zu bezeichnen sind und sich wesentlich von einander durch Aussehen ihrer Salze und Löslichkeit derselben, sowie durch ihr Verhalten gegen salpetrige Säure unterscheiden, während die Löslichkeit der Säuren in Wasser ziemlich dieselbe ist und nur die Farbe der Lösungen etwas variirt.

Gemeinschaftlich erhält man die beiden ersten Säuren, wenn die Sulfonirung mit reiner Pyroschwefelsäure bei 100 °C. vorgenommen wird, obgleich die eine in geringerer Menge dabei entsteht. Die dritte Säure wird für sich allein bei Anwendung höherer Temperatur oder besser einer Pyroschwefelsäure erhalten, welcher noch Schwefelsäureanhydrid in grösserer Menge zugesetzt ist.

I. Amidoanthrachinon-α-Disulfonsäure.

(Bildet die am schwersten löslichen Salze).

Wie in der Übersicht oben angegeben, entsteht diese Sulfonsäure bei Einwirkung von Pyroschwefelsäure bei 100° C., am besten im geschlossenen Rohr, nebst einer zweiten Säure, die leichter lösliche Salze bildet. Zur Trennung von dieser zweiten Säure wird der Inhalt der Röhre, in welcher beim Öffnen kein Druck zu bemerken ist, in eine grössere Menge Wasser gegossen, in welcher sich die dickflüssige Masse leicht zu einer rothen Flüssigkeit löst, während der Röhreninhalt eine fast schwarze Farbe besitzt. Darauf wird die Lösung erhitzt und fein vertheilter, chemisch reiner kohlensaurer Baryt, oder an dessen Stelle reiner Ätzbaryt zugesetzt, bis die, über dem schnell sich zu Boden setzenden schwefelsauren Baryt stehende, weit heller roth als anfangs gefärbte Flüssigkeit neutral, respective im zweiten Falle alkalisch reagirt. Bei Anwendung von Ätzbaryt muss der Überschuss des Letzteren in der Siedhitze durch Kohlensäure gefällt werden.

Die entstandene Lösung enthält nun ein Gemenge der Barytsalze der erwähnten beiden Sulfonsäuren, und um die am leichtesten lösliche Säure zu trennen, wird die Flüssigkeit filtrirt, der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgelaugt, und die gesammelten Filtrate zur Trockne eingedampft. Das trockene Gemenge der Barytsalze wird nun mit kaltem Wasser übergossen und einige Zeit stehen gelassen, wobei alles leichter lösliche Barytsalz der zweiten Säure in Lösung geht neben einem Theil des schwerer löslichen Salzes. Durch Wiederholung des Auswaschens mit kaltem Wasser kann das letztere Salz rein erhalten werden, während das leichter lösliche

Salz bei dieser Reaktion nicht rein erhalten wird und auf eine andere Weise dargestellt werden muss.

Um aus dem ziegelroth gefärbten, sich mit rother Farbe in Wasser lösenden Barytsalz die freie Säure abzuscheiden, wird die heisse Lösung desselben mit Schwefelsäure, und zwar mit einem geringen Überschuss derselben versetzt, filtrirt, und in dem Filtrat die überschüssige Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei neutralisirt und sodann das entstandene Bleisalz der Sulfonsäure mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Da die freie Säure in heissem Alkohol löslich ist und sich aus der heissen, concentrirten Lösung beim Erkalten wieder in Gestalt eines rothen Niederschlages absetzt, so lässt sich ihre Reinigung auch dadurch bewerkstelligen, dass man sie von dem abgeschiedenen schwefelsauren Baryt durch Lösen in Alkohol trennt, und nachdem sie sich als Niederschlag aus diesem abgeschieden hat, durch Trocknen auf Thonplatten von anhaftender Schwefelsäure befreit.

Aus demselben Grunde ist es auch nicht einmal nöthig, ganz chemisch reinen Baryt zur Neutralisation anzuwenden, da die meisten Verunreinigungen desselben nicht mit in den Alkohol gehen, oder, wenn dies doch der Fall ist, in demselben gelöst bleiben. Die freie, reine Sulfonsäure stellt aus Alkohol abgeschieden ein rothes Pulver dar, während sie beim Abdampfen ihrer wässerigen Lösung meist als eine graue, an manchen Stellen roth gefärbte Masse erhalten wird. Die wässrige Lösung ist in verdünntem Zustand gelbroth, in concentrirtem besitzt sie eine schöne Rothweinfärbung.

Beim Erhitzen schmilzt sie erst weit über 300° C. unter Zersetzung.

Ihre Analyse ergab:

Schwefelbestimmung durch Schmelzen mit Soda u. Salpeter.

I. Wasserbestimmung:

Angewandte Subst. = 0,5422g. Verlust = 0,0156g. = 2,87%.
Berechnet für: $C_{14}O_2NH_7 . (SO_3H)_2 + {}^1/_2 H_2O = 2,3\%$.

II. Schwefelbestimmung:

Angewandte Subst. = 0,5403g. (wasserfrei).
Gefunden $BaSO_4 = 0,6508$g. = 0,0893g. S = 16,5% S.
Berechnet für $C_{14}O_2NH_7(SO_3H)_2 - = 16,79\%$.

Die Sulfonsäure ist also eine Disulfonsäure.

Besondere Sorgfalt muss sowohl bei dieser Säure und deren Salzen als auch bei den später zu beschreibenden Säuren auf die Wasserbestimmung verwandt werden, und es genügt dabei ein Erhitzen auf 120° C. nicht zur völligen Entwässerung, dieselbe tritt erst bei mindestens 4stündigem Erhitzen auf 170° C. ein. Eine Zersetzung der Substanzen ist dabei nicht zu befürchten.

Die freie Säure besitzt eine deutliche, aber schwache saure Reaktion auf Lackmus. In deutlich krystallinischem Zustand konnte sie nicht erhalten werden.

Baryumsalz.

Zur Darstellung wird die freie Säure mit reinem kohlensauren Baryt neutralisirt, die Lösung abfiltrirt und eingedampft. Dabei scheidet sich das Salz allmälich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und an den Wänden des Gefässes in Krusten ab, die zwar ein krystallinisches Aussehen besitzen, aber keine deutlichen Krystalle erkennen lassen.

Im trockenen Zustand stellt das Salz ein je nach dem Grade der feinen Vertheilung ziegel- oder mennig-

rothes Pulver dar. Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich mit rother, in verdünnter Lösung gelbrother Farbe.

Es zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich beim Erhitzen.

Die Analyse ergab:

I. Wasserbestimmung:

Angewandte Subst. = 0,1779g. Verlust = 0,0130g. = 7,3%.
Berechnet für $C_{14}O_2NH_7(SO_3)_2Ba + 2H_2O = 6,9\%$.

II. Barytbestimmung.

Durch Glühen und Überführen in $BaSO_4$.

Angewandte Subst. wasserfrei = 0,3976g. Gef. $BaSO_4$ = 0,1758g. = 0,1033g. Ba = 26,0%.
Berechnet für: $C_{14}O_2NH_7(SO_3)_2Ba = 26,4\%$ Ba.

Neutrales Kaliumsalz.

Dasselbe erhält man, wenn die freie Säure vorsichtig mit reinem, kohlensauren Kali neutralisirt wird. Die Lösung giebt zur Trockne verdampft ein ziegelrothes Pulver, das sich mit rother Farbe in Wasser löst. Einen Schmelzpunkt zeigt dasselbe nicht, da es beim Erhitzen sich zersetzt.

Die Analyse ergab:

I. Wasserbestimmung:

Angew. Subst. = 0,2476g. Verlust = 0,0131g. = 5,3% H_2O.
Berechnet für: $C_{14}O_2NH_7(SO_3)_2K_2 + 1\frac{1}{2}H_2O = 5,6\%$ H_2O.

II. Kaliumbestimmung.

Durch Glühen und Überführen in K_2SO_4:

Angew. Subst. wasserfrei = 0,5200g. Gef. K_2SO_4 = 0,1914g. = 0,0858g. K = 16,5% K.
Berechnet für: $C_{14}O_2NH_7(SO_3K)_2 = 16,99\%$ K.

Saures Kaliumsalz.

Zur Darstellung desselben werden äquivalente Mengen des neutralen Kaliumsalzes und der freien Säure gemischt gelöst, und die Lösung sodann eingedampft. Das entstandene Salz stellt ein hellziegelroth gefärbtes Pulver dar, welches beim Erhitzen Zersetzung erleidet.

Die Analyse ergab:

I. Wasserbestimmung:

Angewandte Subst.=0,2664g. Verlust=0,0097g.=4,7%.
Berechnet für: $C_{14}O_2NH_7 . SO_3K . SO_3H + 1\,aq. = 4{,}2\%$.

II. Kaliumbestimmung.
Durch Glühen und Überführen in K_2SO_4.

Angewandte Subst. wasserfrei = 0,6215g. Gef. K_2SO_4 = 0,1303g. = 0,0584g. K = 9,4% K.
Berechnet: 9,2% K.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die freie - α - Sulfonsäure.

Leitet man salpetrigsaures Gas, entwickelt aus arseniger Säure und Salpetersäure, in eine kalte wässrige Lösung der freien Sulfonsäure, so tritt sofort eine Trübung der Flüssigkeit ein, sobald die ersten Gasblasen in dieselbe eingetreten. Die salpetrige Säure wird stark absorbirt, während die Trübung zunimmt und der Flüssigkeit ein helleres, milchiges Aussehen ertheilt wird. Zu gleicher Zeit ist aber auch die Entwicklung ganz kleiner Gasblasen aus der Flüssigkeit heraus zu bemerken. Sobald die salpetrige Säure nicht mehr so stark absorbirt wird, was nach kurzer Zeit der Fall ist, wird das Einleiten unterbrochen und die Flüssigkeit behufs Austreibung der im Wasser gelösten Säure längere Zeit auf dem Dampfbad erhitzt. Dabei verdichtet sich der entstandene Niederschlag und nimmt eine gelbe Farbe an, während die darüberstehende Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe zeigt.

Der Versuch durch nochmaliges Einleiten von salpetriger Säure einen weiteren Niederschlag zu erzeugen, führte zu keinem Ziel.

In der abfiltrirten Flüssigkeit wird durch mit Salzsäure versetzte Chlorbariumlösung eine kräftige Reaktion auf Schwefelsäure hervorgebracht.

Der gelbe Niederschlag giebt nach dem Trocken anfangs zwar eine Schwefelsäurereaktion, nach dem Glühen mit Soda und Salpeter enthält er aber, wie durch die Analyse nachgewiesen wurde, nur 1—2% Schwefel, welcher Gehalt bei fortgesetztem Auswaschen mit Wasser schliesslich ganz verschwindet. Der gelbe Körper löst

sich leicht mit gelbrother Farbe in Natronlauge auf, und zeigt die Fähigkeit zu sublimiren.

Der Schmelzpunkt lag anfangs bei 275° C., stieg aber nach wiederholtem Lösen in Natronlauge, Fällen mit Säure und Sublimiren über 300° C.

Der gereinigte Körper sublimirt in gelben Blättchen, ist also seinen Eigenschaften nach Metaoxyanthrachinon, welches durch die Einwirkung der salpetrigen Säure durch Ersetzen der Amidogruppe und gleichzeitige Eliminirung der Sulfongruppen entstanden ist.

Die erwähnte gelbrothe, schwefelsäurehaltige Flüssigkeit wurde zur Abstumpfung der Schwefelsäure mit reinem kohlensauren Blei versetzt und die Lösung nach dem Filtriren mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es fiel dabei Schwefelblei aus, woraus der Schluss zu ziehen war, dass in derselben noch eine Säure enthalten war.

Das Filtrat vom Schwefelblei gab eingedampft eine geringe Menge einer fast schwarzen, sehr hygroskopischen Masse. Dieselbe wurde wieder in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryt versetzt. Es geht dabei ein Barytsalz in Lösung, welches mit rother Farbe im Wasser löslich ist und zur Trockne verdampft eine rothbraune Masse bildet.

Analyse des Barytsalzes.

I. Wasserbestimmung.

Angew. Subst. = 0,4677g. Verlust. = 0,0244g. = 5,5% H_2O.

II. Barytbestimmung.

Angewandte Subst. = 0,4433g.

Gefunden: 0,2460g. $BaSO_4$ = 0,15116g. Ba = 34,1%.

III. Schwefelbestimmung.

Durch Glühen mit Soda und Salpeter, wobei nur ein

Theil des Schwefels in Lösung geht, während der Rest als $BaSO_4$ zurückbleibt.

Angewandte Subst. = 0,6732g.

Gefunden: 0,1161g. $BaSO_4$ = 0.0166g.S = 2,47% S

Die Formel: $(C_{14}H_5O_2.SO_3.Ba)_2Ba + 3aq$ (O, SO_3)

verlangt: Ba = 35,0%. S = 10,8%. H_2O = 4,6%.

Gefunden: Ba = 34,1%. S = 2,47%. H_2O = 5,5%.

Da nach dieser Formel nur $^1/_4$ des Gesammtschwefelgehaltes in Lösung geht, so berechnete sich hieraus der Gesammtgehalt an Schwefel = 4. 2,47 = 9,88%.

Das Ergebniss der Einwirkung der salpetrigen Säure ist also das, dass die Amidosulfonsäure zum grössten Theil in das entsprechende Metaoxyanthrachinon umgewandelt wird, während ein kleiner Theil in eine Oxysulfonsäure verwandelt wird.

Ob hier doch mehrere Sulfonsäuren vorliegen, konnte nicht festgestellt werden.

Eine ungleiche Reaktionsfähigkeit der beiden Sulfongruppen ist aber augenscheinlich vorhanden, wie aus der, wenn auch nicht abgeschlossenen Untersuchung des Verhaltens der Sulfonsäure in der

Kalischmelze

ersichtlich ist. Ungefähr ein Gramm der reinen Sulfonsäure wurde in eine Schmelze von 15g Kali und etwa 10—15 cm Wasser bei einer Temperatur von 150° C. eingetragen. Die Säure löste sich in derselben anfangs mit rother Farbe unter Bildung ihres Kaliumsalzes auf, aber nach kurzer Zeit nahm die Schmelze, während die Temperatur auf 140° C. unterhalten wurde, eine blauviolette, sehr schöne Färbung an, die an Intensität zunahm, bis etwa

nach einer halben Stunde dieselbe keine weitere Steigerung erreichte.

Die Schmelze zeigte dann auf's Täuschendste die Farbe der Alizarinschmelze, löste sich auch mit genau derselben Farbe in Wasser auf, so dass ich anfangs die Vermuthung hegte, es sei wirklich Alizarin entstanden.

Wird die Schmelze nach dem Lösen in Wasser aber mit Salzsäure versetzt, so geht die Farbe über Roth in ein schmutziges Gelbgrün über, während auch nicht die Spur eines Niederschlages entsteht. Wird die angesäuerte Lösung bis zum Verschwinden der überschüssigen Salzsäure zur Tockene verdampft, so hat sich das Reaktionsprodukt als dunkle gelbgrüne Masse mit dem Chlorkalium zusammen abgeschieden und zeigt angefeuchtet eine deutliche, saure Reaktion gegen Lackmus. Es löst sich wenig mit gelber Farbe in Wasser, mit schön violetter Farbe und leicht in Natronlauge und Ammoniak. Diese Lösung, oder eine solche des Körpers in Salzsäure giebt mit Barythydrat gekocht einen violetten Niederschlag, einen ganz ähnlichen mit Bleiweiss.

Es ist also in der Schmelze jedenfalls eine ähnliche Eliminirung der Amidogruppe eingetreten, wie bei der Einwirkung der salpetrigen Säure, ohne dass aber alle Sulfongruppen ausgetreten sind. Das Reaktionsprodukt scheint vielmehr eine Oxy- oder Dioxy-Sulfonsäure zu sein.

Wegen Mangel an Material und Zeit konnte die Untersuchung leider nicht beendigt werden. Auch der Versuch, durch Anwendung einer höher schmelzenden Kalilauge zu einem Di- oder Trioxyanthrachinon zu gelangen, ergab stets ein gleiches Resultat, wie der oben beschriebene.

II. Amidoanthrachinon-β-Disulfonsäure.

(Leichter lösliche Salze bildend.)

Wie gelegentlich der Beschreibung der ersten Sulfonsäure erwähnt wurde, entsteht neben derselben beim Sulfoniren mit Pyroschwefelsäure eine zweite, leichter lösliche Salze bildende Säure, welche aber bei der Trennung durch die Barytsalze nicht rein, das heisst frei von der schwerer löslichen erhalten werden kann.

Ohne die erste Säure kann die zweite erhalten werden, wenn das Sulfoniren mittels Pyroschwefelsäure bei einer Temperatur zwischen 120° und 140° C. geschieht, welche letztere Grenze aber nicht überschritten werden darf ohne die Gefahr, dass sich eine dritte Säure gleichzeitig bildet. Die dickflüssige Masse im Rohr wird in Wasser gegossen, in welchem sie sich zu einer fast schwarzen Flüssigkeit auflöst, und sodann in gewöhnlicher Weise am besten mit reinem, kohlensaurem Blei neutralisirt: aus dem leicht löslichen Bleisalz kann dann die freie Säure erhalten werden.

Hierbei ist zu bemerken, dass dieselbe nicht absolut aschenfrei zu erhalten ist, selbst bei Anwendung von ganz chemisch reinem Bleiweiss, indem wohl durch die Einwirkung der Pyroschwefelsäure auf das Glas geringe Mengen von Alkalien oder Erden in Lösung geführt werden mögen.

Die vom Schwefelblei abfiltrirte rothe Lösung der Säure giebt beim Verdampfen eine dunkle, graugrüne Masse, die aber an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak leicht eine rothe Farbe annimmt, und in Wasser leicht mit intensiv rother Farbe löslich ist. In Alkohol ist sie weniger leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich.

Ihre Analyse ergab:

I. Wasserbestimmung.

Angew. Subst. = 0,2375g. Verlust = 0,0118g. = 5,0%.
Berechnet für $C_{14}O_2NH_7.(SO_3H)_2 + 1H_2O$ = 4,4%.

II. Schwefelbestimmung.

Angewandte Subst. = 0,6233g (wasserfrei).
Gefunden: $BaSO_4$ = 0,7447g. = 0,1022g. S = 16,41% S.
Berechnet für $C_{14}O_2NH_7(SO_3H)_2$ = 16,79% S.

Baryumsalz.

Die Verschiedenheit der beiden Sulfonsäuren tritt bei den Salzen derselben sofort in die Augen. Während die Salze der ersten Säure ein ziegelrothes Aussehen besitzen, haben diejenigen der zweiten Säure eine rothbraune Farbe.

Das Baryumsalz wird in bekannter Weise erhalten und bildet im trocknen Zustand ein rothbraunes Pulver: da wo sich beim Abdampfen seiner Lösung Krusten an der Gefässwand oder der Oberfläche der Flüssigkeit abgeschieden haben, besitzen dieselben eine fast schwarze Farbe und lebhaften Glanz.

Im Wasser löst sich das Salz mit schön rother Farbe auf.

Die Analyse ergab:

I. Wasserbestimmung.

Angewandte Subst. = 0,2444g. Verlust = 0,0176g. = 7,2%.
Berechnet für $C_{14}O_2NH_7(SO_3)_2Ba + 2H_2O$ = 6,9%.

II. Barytbestimmung.

Angewandte Subst. = 0,4325g. (wasserfrei).
Gefunden: $BaSO_4$ = 0,1916g. = 0,11266g. = 26,05% Ba.
Berechnet für $C_{14}H_7O_2N.(SO_3)_2Ba$ = 26,4%.

Neutrales Kaliumsalz.

Dasselbe scheidet sich aus einer ganz concentrirten Lösung, die durch Neutralisiren der freien Säure mit Kaliumcarbonat gewonnen ist, als ein rothbrauner Niederschlag ab, der keine krystallinische Struktur besitzt. Beim Erhitzen zersetzt es sich. In Wasser löst es sich mit intensiver rother Farbe auf.

Die Analyse ergab:

I. Wasserbestimmung.

Angew. Subst. = 0,3271g. Verl. = 0,0235g. = 7,2% H_1O.

II. Kaliumbestimmung.

Angewandte Subst. = 0,3036g.
Gefunden: 0,1122g. K_2SO_4 = 0,0503g. K = 16,59%.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{14}O_2NH_7.(SO_3K)_2 + 2aq$
K = 16,59%	K = 17,1%
H_2O = 7,2%	H_2O = 7,3%.

Saures Kaliumsalz.

Erhalten durch gemeinschaftliches Auflösen äquivalenter Mengen freier Säure und neutralen Kaliumsalzes, stellt es ein dem neutralen Salz ähnliches rothbraunes Pulver dar von etwas dunklerer Farbe als jenes. In Wasser ist es ebenso leicht mit schön rother Farbe löslich.

Die Analyse ergab:

I. Wasserbestimmung.

Angewandte Subst. = 0,4085g. Verl. = 0,0151g. = 3,7%.

II. Kaliumbestimmung.

Angewandte Subst. = 0,3934g.
Gefunden: 0,0763g. K_2SO_4 = 0,0342g. K = 8,7%.

Berechnet für $C_{14}O_2NH_7.(SO_3)_2KH + 1\,aq$
K = 9,3%. H_2O = 4,2%.
Gefunden: K = 8,7%. H_2O = 3,7%.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die β-Disulfonsäure.

Diese Reaction wurde in genau der gleichen Art und Weise wie bei der α-Säure vorgenommen. Das Resultat war aber hier ein ganz anderes wie bei jener; während dort schon die erste Blase der eingeleiteten salpetrigen Säure eine Trübung hervorrief, zeigte sich bei dieser Disulfonsäure auch bei weiterem Einleiten nicht die Spur einer solchen. Die anfangs schön rubinrothe Flüssigkeit wurde nur um ein Geringes heller in der Farbe: Eine Entwicklung kleiner Gasblasen aus dem Innern der Flüssigkeit heraus wurde auch hier bemerkt.

Nach augenscheinlich beendigter Reaktion wurde die Einleitung der salpetrigen Säure unterbrochen und behufs der Austreibung des Überschusses der letzteren die Flüssigkeit längere Zeit auf dem Dampfbad erwärmt.

Auf Zusatz von mit Salzsäure versetztete Chlorbariumlösung entstand auch hier wieder ein kräftiger Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, es war also auch hier freie Schwefelsäure entstanden.

Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Blei gekocht und das mit dunkelrother Farbe lösliche Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und die freie Säure zum Theil mit Baryumcarbonat neutralisirt, zum Theil als solche eingedampft.

Die entstandene freie Säure stellt nach dem Eindampfen eine fast schwarze, unkrystallinische, hygroskopische Masse dar, die sich mit rother Farbe im Wasser löst. Eine concentrirte Lösung derselben hat eine fast schwarze Farbe.

Die Analyse der freien Säure ergab:

I. Wasserbestimmung.

Angewandte Subst. =0,3975g. Verl.=0,0433g.—10,9%

II. Schwefelbestimmung
durch Glühen mit Soda und Salpeter.

Angewandte Substanz=0,3542g.
Gefunden: $BaSO_4$=0,2660g.=0,03612g. S=10,2%.

Berechnet für eine Dioxymonosulfonsäure der Formel:
$C_{14}O_2H_5.(OH)_2.SO_3H + 2aq.$
H_2O=10,2%. S=10,00%.
Gefunden H_2O=10,9%. S=10,2%.

Das Barytsalz der Säure stellt ebenfalls eine fast schwarze, unkrystallinische, hygroskopische Masse dar, die sich mit rother Farbe in Wasser löst.

Analyse des Barytsalzes ergab:

I. Wasserbestimmung.

Angewandte Subst.=0,4735g. Verl.=0,0212g.=4,5%aq.

II. Bariumbestimmung.

Angewandte Subst.=0,4523g.
Gefunden: $BaSO_4$=0.2961g.=0,1741g. Ba=38,5%.
Berechnet für $(C_{14}O_2H_5.O_2Ba.SO_3)_2Ba + 2^1/_2 aq.$
H_2O=4,3%. Ba=39,3%.
Gefunden: H_2O=4,5%. Ba=38,5%.

III. Sulfonsäure.

Erhitzt man das Amidoanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure auf 150°—155° C., oder wendet man zur Sulfonirung ein Gemenge von krystallisirter Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid an, so erhält man, bei letzterem Versuch schon in der Kälte unter heftiger Reaktion, eine Sulfonsäure, deren Salze eine noch grössere Löslichkeit in Wasser zeigen, wie die entsprechenden Salze der im Vorhergehenden beschriebenen Säuren.

Das Barytsalz löst sich mit fast schwarzer Farbe im Wasser auf, während eine verdünntere Lösung schön rothe Farbe zeigt. Zur Trockne verdampft, stellt es ein unkrystallinisches, schwarzes Pulver dar, welches sehr hygroskopisch ist.

Die freie Säure zeigt, was ihr äusseres Aussehen anlangt, ganz dieselben Eigenschaften, ist ebenfalls leicht mit fast schwarzer Farbe in Wasser löslich, im getrockneten Zustand ein fast schwarzes Pulver und sehr hygroskopisch.

Völlig aschenfrei war dieselbe nicht zu erhalten, wohl aus denselben Gründen, welche bei der β-Disulfonsäure angegeben sind. Zu stimmenden Analysen führte weder die freie Säure noch deren Barytsalze; dieselben würden vielmehr auf das Vorhandensein von mehreren Bi- und Tri-Sulfonsäuren schliessen lassen.

In Folge dessen wurde es auch unterlassen, das Säuregemisch, das wohl nicht so leicht in seine Gemengtheile zu zerlegen sein dürfte, weiter zu untersuchen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B. ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, für die mir stets in freundlichster Weise dabei zu Theil gewordene Unterstützung dem Herrn Prof. Dr. Ad. Claus, meinem hochverehrten Lehrer, sowie dem Herrn Professor Dr. Willgerodt und Herrn Privatdocent Dr. Elbs meinen Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im December 1885.

Der Verfasser.